

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192468

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/30		7310-4F		
B 0 5 D 1/02		8720-4D		
		8720-4D		
C 0 8 J 7/04	L			
C 0 9 K 3/10	E			
審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-357729

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーボンド
東京都八王子市狭間町1456番地

(72)発明者 勝野 宣広

東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内

(74)代理人 弁理士 田中 昭雄

(54)【発明の名称】 近赤外光硬化型発泡樹脂組成物とこれを用いたガスケット複合部材の製造方法

(57)【要約】

【構成】付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と近赤外光重合開始剤の組成物に不活性ガスを加圧注入してセーキ状に泡立となる近赤外光硬化型発泡樹脂組成物とこれを用いたガスケット複合部材の製造方法。

【効果】この発明に係る不透明なセーキ状の樹脂組成物に透過性の高い近赤外線を照射することにより、厚みのある発泡状硬化物を得ることができ、またこの発明に係るセーキ状の樹脂組成物は優れたチクソ性を有し、これを用いてガスケット複合材料の製造を効率的に行うことができる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と近赤外光重合開始剤の組成物に不活性ガスを加圧注入してセーキ状に泡立てなることを特徴とする近赤外光硬化型発泡樹脂組成物。

【請求項2】 付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と近赤外光重合開始剤の組成物に不活性ガスを加圧注入してセーキ状に泡立てなる樹脂組成物を部材のシール面にガasket形状に塗布し、更に近赤外線照射して硬化せしめたことを特徴とするガasket複合部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、近赤外線照射によって短時間に厚みのある硬化物を得ることができる発泡樹脂組成物とこれを用いたガasket複合部材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば断熱、防音、防振、軽量化を目的とした隙間埋め、注型、コーティングやガasket、クッション材、バックアップ材等の用途に発泡性硬化物が広く用いられている。

【0003】 従来、これらの発泡性硬化物を製造する方法としては、加熱硬化型の樹脂やゴムの中に有機、無機発泡剤及び低沸点溶剤でマイクロカプセル化したものを練り込んで加熱発泡させて発泡状硬化物を作る方法がある。

【0004】 また、ウレタン樹脂中に水などの混合物を添加し、ウレタン樹脂硬化の際に、樹脂の中のイソシアネート基と水を反応させ、炭酸ガスを発生させて発泡状硬化物を作る方法がある。

【0005】 更に、シリコン樹脂において珪素原子に直結した水素原子を有するオルガノシランと、水酸基を有するオルガノシランとを白金触媒などの存在下に脱水素縮合させる方法がある。

【0006】 またホットメルト熱可塑性樹脂に窒素ガス等の不活性ガスを加圧注入した後、大気圧中に吐出せしめて内部に微細気泡を有するセーキ状の液状樹脂組成物を形成し、これを硬化させて発泡状硬化物を形成する方法が開示されている（米国特許第4,059,714号、特開平62-87267号、同63-264327号）。

【0007】 更に、シリコンやウレタンなどの反応型樹脂にギヤーポンプなどで窒素ガス等の不活性ガスを加圧注入した後、大気圧中に吐出せしめて内部に微細気泡を有するセーキ状の液状樹脂組成物を形成し、これを硬化させて発泡状硬化物を形成する方法がノードソン社より商品化されている。

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】 しかし、熱硬化型の樹脂やゴムの中に発泡剤や膨張性マイクロカプセルを配

2

合して加熱発泡により発泡体を得る方法は、発泡化させるためには一般的に100℃以上、好ましくは150℃以上の加熱が必要であり、また冷却硬化させるのに加熱硬化性のものについては数十分間から数時間を要するのが普通であり、熱可塑性のものでも冷却には数分間以上を要し、しかも耐熱性が低いという問題点がある。

【0009】 ウレタン樹脂硬化の際に、樹脂の中のイソシアネート基と水を反応させ、炭酸ガスを発生させて発泡状硬化物を作る方法は同様に硬化に数十分間から数時間程度の長時間を要し、しかも硬化物の耐熱性が低い。

【0010】 オルガノシランの脱水素縮合によって発泡状のシリコン樹脂を得る方法においては、得られたシリコン樹脂の強度が弱く、簡単に引き裂かれ易いという欠点がある。

【0011】 また、前記ウレタン樹脂、シリコン樹脂の何れの製法においても、一般的に反応の立ち上がり速度が速すぎて、混合後直ちに発泡硬化反応が進行するため、ハンドリングしにくいという欠点があり、更に両方法とも一般的に二液性樹脂のため塗布する前に計量混合するという煩雑なプロセスが必要であり、しかもミキシング室内でゲル化するなどのトラブルも発生する。

【0012】 ホットメルト熱可塑性樹脂に不活性ガスを加圧注入し、更に大気圧中に吐出させて得られたセーキ状の液状樹脂組成物を硬化させる方法については、得られた硬化物の耐熱性が低いという欠点がある。

【0013】 シリコンやウレタンなどの反応型樹脂に不活性ガスを加圧注入して硬化反応させる方法については、シリコンやウレタンなどの湿気硬化型樹脂であるため、混合装置を密閉系にしなくてはならず、このため装置コストが高くなり、湿気硬化のため硬化に数日を要するという問題点がある。

【0014】 なお、従来から市場に出回っている紫外線硬化型の樹脂にギヤーポンプなどの機械的手段で窒素ガス等の不活性ガスを加圧注入してセーキ状の液状樹脂組成物を形成した後、紫外線を照射して樹脂を硬化させる方法も考えられるが、この場合は不透明なセーキ状の樹脂層に紫外線が透過せず、したがって短時間に内部まで樹脂を硬化させることができないという問題点がある。

【0015】 また、このような不透明なセーキ状の樹脂層には可視光線以下の波長の光が透過せず、充填剤や顔料を配合することができず、このため特に補強の必要なシロキサンポリマー、ポリエーテル骨格ポリマー、ポリエステル骨格ポリマーなどに対して任意な充填剤で補強することができず、このため高強度、多機能、安価な配合物を自由に選択することができない等の難点がある。

【0016】

【問題点を解決するための手段】 そこで、この発明においては付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と近赤外光重合開始剤の組成物に不活性ガスを加圧注入してセーキ状に泡立てなる近赤外光硬化型発泡樹脂組成物を提案

3

するものである。

【0017】なお、この発明に係る樹脂組成物はセーキ状にすることにより、優れたチクソ性が得られ、低粘度でワークには塗布し易いが、タレ難いという優れた特性が生ずる。このため、これを部材のシール面にガasket形状に塗布して近赤外線を照射して硬化させることにより、発泡ガasketが一体化した複合部材を効率よく製造できる。

【0018】この発明において付加重合可能なエチレン性不飽和化合物としては、ビニル、アクリル、メタアクリルなどのエチレン性不飽和基を有するモノマー並びに末端もしくは側鎖にエチレン性不飽和基を有するオリゴマー或はポリマーの全てを用いることができる。

【0019】特に1価アルコール、多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル又は4-(メタ)アクリロイルオキシル基含有芳香族ポリカルボン酸及びその酸無水物などであり、これらのエステルとしては2, 2-ビス(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-フェニル)プロパンやジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン、2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート、4-(メタ)アクリロイルオキシメトキシアルボニルフタル酸及びその無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸及びその無水物などがあり、又エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジンなどのエポキシアクリレート類などのウレタン変性物、脂肪酸変性アルキッド樹脂のアクリル酸エステル、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、アクリレートなどや、或はメタアクリレート基等を有するポリブタジエン、オルガノポリシロキサン、ポリエーテル、ポリエステル、アクリロニトリルブタジエン共重合ポリマーなどのラジカル重合性液状ゴムなどを挙げられる。

【0020】この発明で用いられる近赤外重合開始剤としては、特開平2-102855号に開示されているシアニン系色素とハロゲン化メチル基を有するトリアジン化合物乃至シアニン系化合物と金属アレーン化合物、特開平3-111402号に開示されている近赤外線吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体を用いることができる。

【0021】また、他の文献等で紹介されている、シアニン系色素とジフェニルヨードニウム塩とN-フェニルグリシン[川畑正巳、原田雅彦、滝本靖之、日本印刷学

(3)

4

会第79回秋期発表会講演予稿集P. 81(1987. 11大阪)]、分岐ポリエチレンイミンとメチレンブルー(特表平60-502125号)なども用いることができる。

【0022】これらの開始剤は近赤外線領域である650~1500nmの領域の光エネルギーで励起され、特に特開平3-111402号に開示される近赤外線吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体からなる開始剤は820~880nmという長波長領域で硬化が可能のため、光の透過性に優れているという特徴がある。

【0023】近赤外光重合開始剤との配合量は重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物に対して通常100:0.01~20重量%の範囲で使用可能である。なお、この場合0.01重量%未満では硬化せず、20重量%以上は分散しない。

【0024】また前記エチレン性二重結合を有する化合物には特開平3-111402号に記述されるフリーラジカル連鎖過程で酸素を吸収し得る自動酸化剤を併用することが望ましい。

【0025】その具体例としては、N, N, ジアルキルアニリンで、オルト、メタもしくはパラ位の1以上がアルキル基、フェニル基、アセチル基、アルコキシ基、エトキシカルボニル基、カルボニル基、カルボキシレート基、シルル基、フェノキシ基、アセチルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基などに置換されたN, N, -ジアルキルアニリンなどである。

【0026】また場合によっては特開平4-80204号に記述されるハウ素系増感剤を用いることで硬化速度を向上させることができ、その具体的な例として4級アンモニウムハウ素錯体であり、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリアニシルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-オクチルトリフェニルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-オクチルトリアニシルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリアニシルハウ素、トリメチルハロイドロゲンアンモニウムn-ブチルトリフェニルハウ素、トリエチルハイドロゲンアンモニウムn-ブチルトリフェニルハウ素、テトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルハウ素等である。

【0027】この他に必要に応じて紫外線吸収剤、防カビ剤、接着性向上剤、難燃剤なども自由に配合することができる。

【0028】この発明に使用される不活性ガスとしては、基本的には前記エチレン性不飽和化合物に対して影響を与えないものであれば何れのものでも使用することができ、例えば窒素、水素、炭酸ガス、酸素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。

【0029】また、この発明において用いることができるガス混合装置としては前記エチレン性不飽和化合物中に不活性ガスを機械的に加圧注入できるものであれば、

(4)

5

何れのものを使用することができ、具体的にはノードソン社が商品化している2段ギヤーポンプによる窒素ガス等をホットメルト接着剤に加圧注入するために使用されている「ホームメルトシステムシリーズFM151、FM152、FM153」（商品名）などを使用することができ、この他にダイナミックスミキサーや、二軸ミキサー、エクストルダー等にガスを吹き込みながら物理的に混合できるものであれば何れでも使用することができる。

【0030】このように不活性ガスを加圧注入した組成物をセーキ状に泡立てるには、例えば不活性ガスを加圧注入しながら組成物を攪拌したり、大気圧下に吐出させる等の手段を採用することができ、かくして得られたセーキ状の液状樹脂組成物に近赤外線を照射すると、硬化して発泡状硬化物が得られる。

【0031】ここで、近赤外線の光源としては、600nm～1500nmの波長を出す光源であればいずれのものを用いてもよく、具体的にはハロゲンランプ、半導体レーザ、発光ダイオードを挙げることができる。

【0032】なお、この発明で使用する近赤外線は透過性が非常に高く、前述のような不透明なセーキ状の液状樹脂組成物中ばかりでなく、フィラーなどを配合したセーキ状の液状樹脂組成物中をも透過して、問題なく厚みのある硬化物を得ることができる。

【0033】このため、紫外線を使用した場合には不透明のセーキ状の樹脂組成物に対する透過性が低く、配合する充填剤が制限されたが、この発明では任意の充填剤を配合することができる。

【0034】この充填剤の種類としては煙霧質シリカ、焼成シリカ、沈殿シリカ、煙霧質チタン、及びこれらの表面をオルガノクロシラン類、ポリオルガノシロキサン類、ヘキサメチルシラザンなどで疎水化したものがあり、この他の充填剤としては炭酸カルシウム、有機酸表面処理炭酸カルシウム、けいそう土、粉碎シリカ、アルミの珪化物、マグネシア、アルミナ等がある。

【0035】

【発明の効果】この発明で使用する近赤外線は透過性が高く、したがって不透明なセーキ状の樹脂組成物乃至これに各種の充填剤を配合した樹脂組成物に照射しても短時間に厚みのある発泡状硬化物を得ることができる。

【0036】また、この発明に係る樹脂組成物は無溶剤1液性で、光を照射しなければ硬化しないためノズルの内部で硬化したりすることなく、ハンドリング時間を自由に採ることができ、また優れたチクソ性を有し、しかも一旦近赤外線を照射すれば短時間に硬化できるので、極めて作業性が良い。

【0037】更に、この発明で使用する近赤外線ランプ

6

はUVランプのようにオゾンガスなどの有害ガスを発生せず、したがって換気などの設備がいらず、しかもランプコストが安く寿命が長いという点もコストダウン、生産性の向上、品質の向上或は自動化に大きなメリットである。

【0038】また、この発明では軽量で、断熱性、防音性、振動吸収性が高く、エラストマーベースの場合には圧縮復元性が高い発泡状硬化物が得られ、したがって断熱、防音、防振、隙間埋めを目的とした注型、コーティングやガスケット、クッション材、バックアップ材、更に具体的には例えば熱交換機の冷媒回りの断熱コーティング、充填、住宅の壁材の断熱、結露防止コーティング、自動車のボンネットの裏の防音コーティングなど各種の用途に用いることができる。

【0039】更に、この発明では金属、プラスチック、木材、セラミックなどあらゆる材質の部材のフランジ面にセーキ状の液状樹脂組成物をガスケット形状に塗布し、これに近赤外線を照射することにより効率的に、発泡ガスケットが一体化した複合部材が製造できる。

【0040】したがって、例えばタイミングベルトカバー、キャニスター、エアーフィルターなどの自動車部品、ハードディスクカバー、魔法瓶、電気炊飯器などのケースのシールといった電気製品、カメラの裏蓋、防水電話、防水時計などの精密機器やその他浄水器、エアコン室外機のカバー、ガス湯沸器などに広く使用できる。

【0041】

【実施例】以下、この発明の実施例を示す。次のベース樹脂を用いて実施例1～10と比較例1の組成物を調整し、各種の試験を行った。実施例1～10と比較例1の配合成分とその配合割合を下記表1に示す。ここで、

【0042】P-1

分子量3000の両末端に水酸基を有するポリプロピレングリコールの両末端をウレタン結合変性によって、アクリレートとしたプレポリマー

P-2

両末端アクリレートポリブタジエン、商品名「ACR-LC」（出光石油化学社製）

P-3

分子量18000で両末端がメタアクリレート基であるジメチルポリシロキサン

【0043】シアニン系色素錯体※1～※3の吸収波長並びに構造式は下記に示すものであり、ダロキューア1173は紫外線照射型重合触媒である。

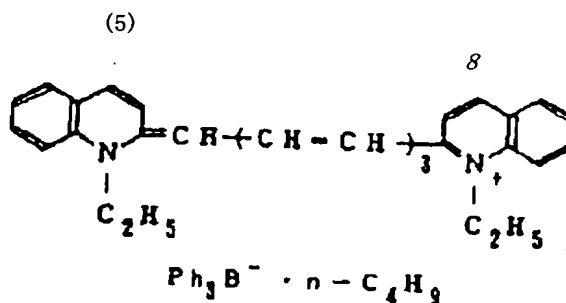
【0044】

【化1】

7

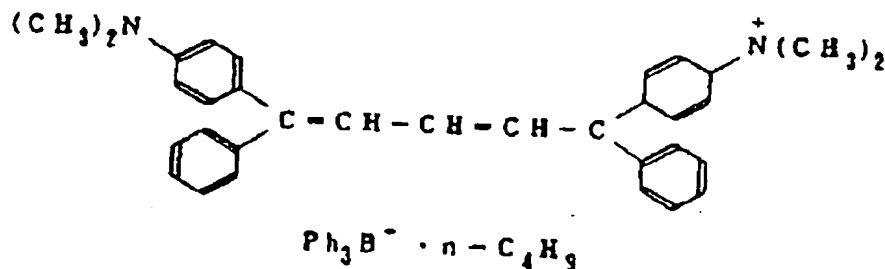
※1：シアニン系色素錯体

吸収波長：820nm



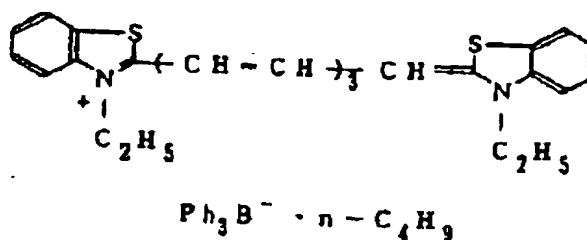
※2：シアニン系色素錯体

吸収波長：830nm



※3：シアニン系色素錯体

吸収波長：768nm



【0045】図1は、この実施例においてガス混合装置として使用された2段ギヤーポンプを有するノードソン社製フォームメルト混合機であって、この装置において1はガス供給ライン、2はガスコントロールバルブ、3はタンク、4はギヤーポンプ室、5はギヤーポンプの駆動モータ、6は吐出ライン、7は吐出口であり、タンク3内にある熔融されたベースポリマー及び表1に示す添加物はタンク3に順次ギヤーポンプ室4内に供給され、ここでガス供給ライン1を通して供給される窒素ガス等の不活性ガスが熔融されたベースポリマーに加圧注入され、この熔融物は吐出ライン6を通して口7より大気圧中に吐出され、セーキ状の液状樹脂組成物を形成する。

【0046】また、実施例1～10並びに比較例1について、各種の特性を下記表1に示す。ここで、

【0047】タレ性：JIS A 5758（建築用シーリング材）5.3項スランプ性試験による。JIS規定の試験治具を用い、25℃で、6時間静置し、垂れ下がった先端までの長さを測定する。

【0048】硬化時間：100×100×厚み2mm、のテフロン製型枠の中に樹脂を流し、出力500Wの色温度3200Kのハロゲンランプにて照射距離100mmで照射し、硬化するまでの時間を測定する。

【0049】硬度、引っ張り強さ、伸び：JIS K 6301（加硫ゴム物理試験法）による。

硬化厚み：高さ20mmのガラスビンに樹脂を充填し、出力500Wのハロゲンランプで照射距離100mmで2分間照射し、硬化部分の厚みを測定する。

30 発泡条件：ノードソン社製フォームメルト混合機を用い常温で、ガス圧4Kg/cm²にて窒素ガスを混合して吐出した。

発泡倍率：樹脂の元の比重/硬化後の発泡体の比重
圧縮永久歪み：JIS K6301（加硫ゴム物理試験法）による。圧縮条件、100℃、72h。

【0050】なお、接着性については、この発明の発泡体硬化物はいずれもアルミ板に対して良好な接着性を示した。

【0051】

40 【表2】

【図面の簡単な説明】

【図1】この実施例において使用された混合機の機構図である。

【符号の説明】

- 1 ガス供給ライン
- 2 ガスコントロールバルブ
- 3 タンク
- 4 ギヤーポンプ室
- 5 ギヤーポンプの駆動モータ
- 50 6 吐出ライン

(6)

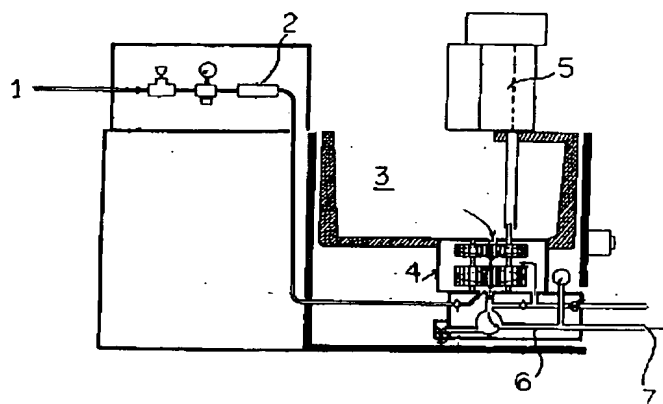
7 吐出口

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
P-1	100	100	100	100	100	100	100				100
P-2								100			
P-3									100		
ビスフェノール型エポキシクリレート										100	
グリシジルメタクリレート	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
シアニン系色素結晶 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シアニン系色素結晶 2		1									
シアニン系色素結晶 3			1								
タロキアール 1173 (メルク社製)											
2,6-ジイソプロピル-4-tert-butyl-N,N'-ジフェニル-1,3,5-トリazine	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3,5-トリazine-2,4,6-トリイソプロピル				2							
湿式シリカ (平均粒径 1 μ)					5						
140 μ 酸処理炭酸カルシウム (平均粒径 1 μ)						50					
酸化アルミニウム (平均粒径 1.0 μ)							70				
特性											
タレ性 (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
硬化時間 (秒)	60	70	80	40	60	60	60	60	50	40	硬化せず
硬度 (JIS A)	25	25	25	25	28	30	35	30	10	60	硬化せず
伸び (%)	150	150	150	150	120	90	80	100	200	10	硬化せず
引裂強さ (kg/cm ²)	7	7	7	7	15	10	9	15	1	25	硬化せず
硬化厚み (mm)	7	7	7	9	6	5	7	7	7	7	硬化せず
密度 (g/cm ³)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.52	0.78	0.41	0.41	0.41	0.41	硬化せず
発泡倍率 (倍)	2.43	2.43	2.43	2.43	1.92	1.53	2.43	2.43	2.43	2.43	硬化せず
圧縮永久歪み (%)	25	25	25	25	15	15	25	30	15	90	硬化せず
熱伝導率 (W/m \cdot k)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.24	0.23	0.4	0.22	0.18	0.22	硬化せず

(7)

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
// C 0 9 D 4/00

識別記号
P D V

庁内整理番号
7921-4 J

F I

技術表示箇所